

stattfindende Abspaltung des Chlors in **1** unter Bildung des Salzes **2** ist^[10]. Die gleichzeitige Bildung von Methylchlorid wurde dabei IR-spektroskopisch nachgewiesen. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches im Bombenrohr findet dann die Quaternisierung auch des $\lambda^3\text{P}$ -Atoms unter Bildung des Bis(trifluormethansulfonates) **3** statt^[11]. In **3** liegen erstmals zwei quartäre Phosphoratome aneinander gebunden vor.

3 ist durch Elementaranalyse, ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie^[12] sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) gesichert.

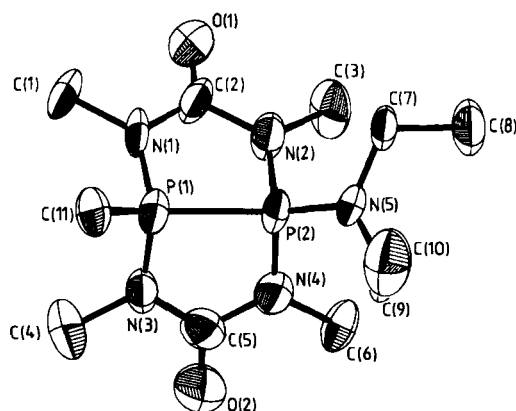


Abb. 1. Struktur des Kations von **3** im Kristall.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[13] von **3** zeigt nun, daß die P^+-P^+ -Bindungslänge (Mittelwert in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen 218.9 pm) keine signifikante Abweichung von dem üblicherweise in Di-phosphorverbindungen gefundenen Wert aufweist. Dagegen bewirkt die Ladungserhöhung an den Phosphoratomen deutliche Verkürzungen der endocyclischen $\text{P}-\text{N}$ -Bindungen auf im Mittel 163.7 pm, während entsprechende Bindungen bei ungeladenen Phosphorverbindungen ca. 171 pm lang sind^[3,4]. Der Abstand von Harnstoff-Stickstoffatomen zu Phosphoratomen, die eine negative Formalladung aufweisen, liegt dagegen im Bereich 174–176 pm^[3,4].

Die Bindung des Phosphors zum Diethylamino-Stickstoffatom ist mit 158.7 pm noch deutlich kürzer als die zu den Harnstoff-Stickstoffatomen. Insbesondere diese sehr kurze Bindung deutet auf starken Mehrfachbindungscharakter unter Delokalisierung der positiven Ladung auf die beiden Phosphoratome und das Amino-Stickstoffatom hin.

Die Geometrie an beiden tetrakoordinierten Phosphoratomen weist aufgrund des Einbaus in den Bicyclus starke Abweichungen von der idealen Tetraederstruktur auf. So sind die endocyclischen $\text{N}-\text{P}-\text{P}$ -Winkel auf 91.3 – 94.2° verkleinert, während die $\text{P}-\text{P}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{Me}, \text{NEt}_2$)-Winkel zwischen 132.3 und 136.9° liegen.

Eingegangen am 30. Mai,
ergänzte Fassung am 5. August 1985 [Z 1319]

- [1] A. H. Cowley, *Chem. Rev.* 65 (1965) 617.
- [2] N. Weferling, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig 1981.
- [3] D. Schomburg, *Habilitationsschrift*, Technische Universität Braunschweig 1984.
- [4] D. Schomburg, Abstracts 13th International Congress of Crystallography C-265, Hamburg 1984.
- [5] Dies geht auch aus Untersuchungen an zahlreichen verwandten Systemen hervor (G. B.).
- [6] H. Nöth, H. J. Vetter, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1505.
- [7] W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 330 (1964) 141.
- [8] G. Bettermann, H. Buhl, D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 77.
- [9] R. D. Howells, J. D. McCown, *Chem. Rev.* 77 (1977) 69.
- [10] Charakterisierung von **2**: Elementaranalyse, IR-, NMR-Spektroskopie (CD_2Cl_2) [^{31}P -NMR (162 MHz, ext. H_3PO_4): $\delta = 42.7$ (ohne ^1H): $^1\text{J}(\text{PP})$ -Dublett mit nicht aufgelöster Multiplizitätsstruktur, $\lambda^4\text{P}$): 16.2 (sept., $^1\text{J}(\text{PH}) = 9.9$, $^1\text{J}(\text{PP}) = 170.6$ Hz, $\lambda^3\text{P}$). ^1H -NMR (400 MHz, CHDCl_3 , $\delta = 5.32$): $\delta = 3.31$ (ddq, $^3\text{J}(\text{PH}) = 13.8$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 1.4$, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.2$ Hz (NCH_3)); 3.15 (dd, $^3\text{J}(\text{PH}) = 9.8$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 1.9$ Hz (NCH_3)); 3.11 (d, $^3\text{J}(\text{PH}) = 7.3$ Hz (NCH_3)); 1.34 (t, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.2$ Hz (CCH_3)). ^{19}F -NMR (56 MHz, CH_2Cl_2 , ext. CFCl_3): $\delta = -78.8$].
- [11] Die Umsetzung wurde unter Ausschluß feuchter Luft in einem Dreihalskolben durchgeführt. 5.5 g (0.016 mol) **1** in 30 mL Dichlormethan wurden 7 g (0.043 mol) Trifluormethansulfonsäuremethylester mit einer Spritze zugesetzt; anschließend wurde die Temperatur der Lösung 5 min auf 30°C gehalten. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 1 h) wurde das Reaktionsgemisch in ein dickwandiges Glasrohr überführt und nach dem Abschmelzen 3 d bei 90°C gehalten. Es bildete sich ein Zweiphasensystem, wobei das Dichlormethan praktisch frei von **3** war. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur verfestigte sich die Produktphase und das Dichlormethan wurde abgegossen. Das isolierte Rohprodukt lieferte beim Umkristallisieren aus Acetonitril Kristalle des reinen Produktes (6.7 g; 67%), $\text{Fp} = 204^\circ\text{C}$ (Zers.).
- [12] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, ca. 32°C , CD_3CN , ext. H_3PO_4): $\delta = 42.7$ ($\nu(1/2) = 25$ Hz (PNEt_2)); 21.3 ($\nu(1/2) = 16$ Hz (PCH_3)); $^1\text{J}(\text{PP}) = 219$ Hz). Zuordnung experimentell nicht abgesichert, da infolge der hohen Linienbreite im ohne ^1H -Entkopplung gemessenen Spektrum keine Feinstruktur aufgelöst war. Beim Erhitzen der Probe auf ca. 70°C blieben die Linienbreiten annähernd konstant. ^1H -NMR (400 MHz, ca. 25°C , CD_3CN , $\delta(\text{CHD}_2\text{CN}) = 1.98$): $\delta = 3.51$ (br. s mit $\nu(1/2) \approx 60$ Hz (NCH_3)); 3.28 (dd, $^3\text{J}(\text{PH}) = 8.3$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 0.8$ Hz (NCH_3)); 3.25 (d, $^3\text{J}(\text{PH}) = 7.7$ Hz (NCH_3)); 3.24 (dd, $^3\text{J}(\text{PH}) = 16.2$, $^3\text{J}(\text{PH}) = 7.7$ Hz (PCH_3)); 1.36 (t, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.0$ Hz (CCH_3)). ^{19}F -NMR (56 MHz, CD_3CN , ext. CFCl_3): $\delta = -78.8$ (s).
- [13] Röntgen-Strukturanalyse: $\text{P}2_1/c$, $Z = 8$, $a = 1890.2(2)$, $b = 1327.0(1)$, $c = 2141.2(2)$ pm, $\beta = 103.25(1)^\circ$, $\rho_{\text{theor}} = 1.574$ g cm $^{-3}$, 3893 beobachtete von 6911 unabhängigen Reflexen ($I \geq 2.0\sigma(I)$), $R = 0.099$, Syntex-P2 $_1$ -Vierkreisdiffraktometer, $\lambda = 154.178$ pm ($\text{CuK}\alpha$), $2\theta_{\text{max}} = 135^\circ$. Empirische Absorptionskorrektur. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51630, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese und Struktur von 1,4-Dimethylantracenmagnesium · 3 thf und μ -Trichloro-dimagnesium · 6 thf(1 +)-anthracenid

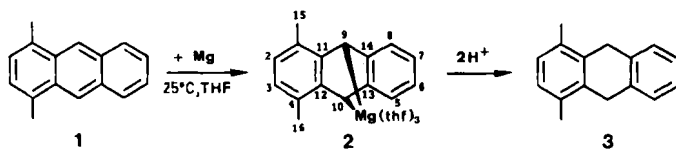
Von Borislav Bogdanović*, Nikolaus Janke, Carl Krüger,
Richard Mynott, Klaus Schlichte und Uwe Westeppe

Magnesium-Anthracen-Systeme interessieren wegen ihrer katalytischen Eigenschaften^[1]. Wir berichten hier über die Synthese, chemische und spektroskopische Charakteri-

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dipl.-Chem. N. Janke, Prof. Dr. C. Krüger, Dr. R. Mynott, K. Schlichte, Dr. U. Westeppe
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

sierung und Kristallstrukturen von 1,4-Dimethylantracenmagnesium·3thf **2** sowie von μ -Trichloro-dimagnesium·6thf(1+)-anthracenid **6** (thf = Tetrahydrofuran).

2 wird wie Anthracenmagnesium·3thf^[1c,2] **5** aus 1,4-Dimethylantracen **1** und Magnesium in THF hergestellt. Die Protolyse des orangefarbenen Feststoffes liefert, neben THF und Spuren **1**, ausschließlich 1,4-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen **3**.



Im ¹³C-NMR-Spektrum von **2** werden, außer den Signalen von **3**, acht Signale beobachtet, die anhand ihrer Multiplizitäten und relativen Intensitäten im protonengekoppelten Spektrum dem 1,4-Dimethylantracengerüst zugeordnet werden können^[2]. Eine eingehende Diskussion des ¹³C-NMR-Spektrums vom Analogon **5** wurde bereits gegeben^[1c]. Der Vergleich der NMR-Daten von **2** und **5** zeigt, daß die in die Arene eingeführten Methylgruppen zu geringen Änderungen der chemischen Verschiebungen von C1/C4 und C11/C12 führen.

Wie für **5** besteht die größte Wechselwirkung von Magnesium mit den Kohlenstoffatomen C9 und C10 des Anthracengerüsts ($\delta = 54.1$, $^1J_{CH} = 137.3$ Hz). Die Signale von C9/C10 im Spektrum von **2** werden im Vergleich zu denen von **5** durch die γ -Methylgruppen geringfügig zu höherem Feld verschoben ($\Delta\delta = 3.6$). Die entsprechenden Kopplungskonstanten $^1J_{C9H}$ sind im Rahmen der Meßgenauigkeit in beiden Spektren gleich und weisen auf die Umhybridisierung dieser Kohlenstoffatome von sp^2 in Richtung sp^3 hin.

Anders als bei **5** reicht die Löslichkeit von **2** in THF aus, um Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse zu erhalten^[3]. Im Kristall liegt die aufgrund der Kernresonanzdaten für **5** vorgeschlagene monomere Struktur^[1c] vor (Abb. 1). Drei Koordinationsstellen des pentakordinier-

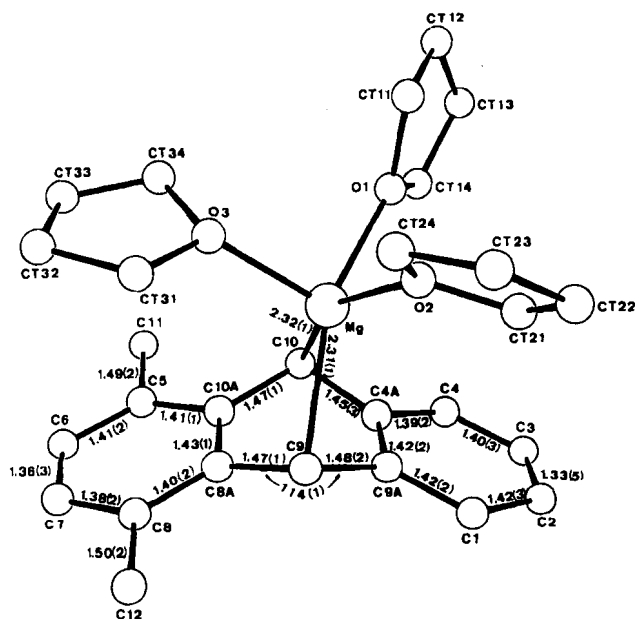
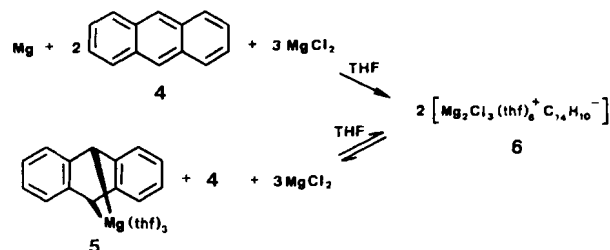


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (über zwei unabhängige Moleküle gemittelt). Abstände [Å], Winkel [°]. P2₁/c; $a = 8.090(1)$, $b = 21.301(4)$, $c = 29.992(5)$ Å, $\beta = 92.21(1)^\circ$, $V = 5164.42$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.15$ g cm⁻³, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.89$ cm⁻¹, $R = 0.088$, $R_w = 0.087$, 2632 Reflexe beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 9046 Reflexe unbeobachtet; 577 verfeinerte Parameter [10].

ten Magnesiums werden von Sauerstoffatomen der THF-Moleküle besetzt. Die beiden unabhängigen Moleküle unterscheiden sich hauptsächlich in einer geringfügig unterschiedlichen Faltung der Solvatmoleküle. Die beiden unabhängigen Anthracenteile sind jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit in ihrer Geometrie identisch. Der Faltungswinkel der Anthracenhälften entlang der Verbindungslinie C9-C10 beträgt gemittelt 40.95°, der Winkel C9-Mg-C10 im bicyclischen Metallaring-System 72.6°. Die Metall-Kohlenstoff-Abstände in diesem System werden zu 2.32 Å (gemittelt) bestimmt. Die Struktur von **2** und die von 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracenmagnesium·3thf^[4], die die gleichen Merkmale aufweist, lassen den Schluß zu, daß auch **5** unter Berücksichtigung der nahezu übereinstimmenden ¹³C-NMR-Spektren mit ähnlichen Bauelementen monomer vorliegt.

Die katalytische Synthese von Magnesiumhydrid^[1a] wird durch Zusatz von MgCl₂^[5,6] verbessert. Daher untersuchten wir die Reaktion von Magnesium mit Anthracen **4** in THF in Gegenwart von MgCl₂. Die in einer gesättigten MgCl₂-Lösung durchgeführte Umsetzung führt zu dunkelblauen Lösungen, aus denen sich **6** als blauer Niederschlag abscheidet. **6** ist auch aus **5** und **4** im gleichen Solvens zugänglich^[7].



UV- und ESR-spektroskopisch läßt sich zeigen, daß in **6** Anthracenradikalanionen vorliegen. Die Hydrolyse von **6** führt unter Disproportionierung zu einer 1:1-Mischung von **4** und 9,10-Dihydroanthracen. **6** steht mit **4** und **5** im Gleichgewicht, dessen Lage sowohl von der Temperatur als auch von der MgCl₂-Konzentration abhängt^[5a]. Die Lewis-Säure MgCl₂ begünstigt demnach bei Raumtemperatur die Elektronenübertragung vom Dianion auf **4**. Die Struktur von **6** sollte geklärt und mit der von **2** (Abb. 1) sowie 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracenmagnesium^[4], in denen Magnesium die 9- und 10-Positionen des Anthracengerüsts intramolekular überbrückt, verglichen werden. Für eine hochauflösende Strukturuntersuchung^[8] von **6** kann-

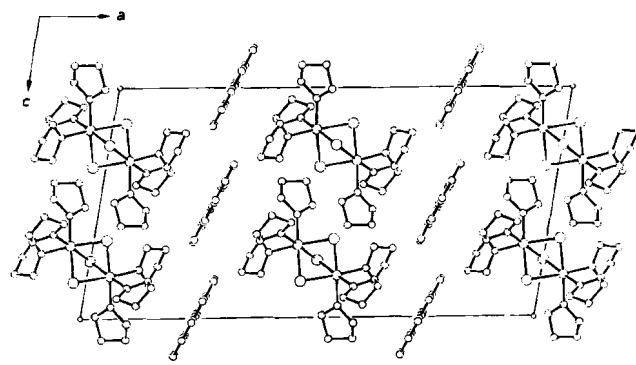


Abb. 2. Packung von **6** im Kristallgitter. C2/c, $a = 28.212(3)$, $b = 9.947(1)$, $c = 14.520(3)$ Å, $\beta = 100.043(9)^\circ$, $Z = 4$, $T = -173^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.27$ g cm⁻³, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 2.99$ cm⁻¹ (analytische Absorptionskorrektur), $\theta_{\text{max}} = 36^\circ$, gemessen 44 049 Reflexe, gemittelt zu 6213 beobachteten Reflexen ($R_{\text{int}} = 0.027$), ($I > 2\sigma(I)$), 2301 Reflexe unbeobachtet, 337 verfeinerte Parameter, $R = 0.039$, $R_w = 0.039$, $R_{\text{HO}} = 0.027$, $\sin \theta/\lambda \geq 0.65$ Å⁻¹ [10].

ten Kristalle durch Kristallisation aus einer MgCl_2 -gesättigten Lösung von **6** erhalten werden. Im Kristallgitter liegt **6** in getrennten Ionen vor, wobei Raumgruppenbedingt eine zweizählige Symmetrieachse durch eine über drei Chloratome verbrückte $\text{Mg}_2(\text{thf})_6$ -Einheit verläuft^[9], während das Anthracengerüst durch ein Inversionszentrum charakterisiert ist (Abb. 2).

Sowohl Bindungslängen als auch Elektronen-Deformationsdichte (EDD) (Abb. 3) des Gerüsts des Radikal-anions von Anthracen, das hier erstmals im Gitter isoliert vorliegt, zeigen eindeutig, daß in **6** das LUMO von Anthracen durch ein Elektron besetzt wird. So werden die Bindungen C2–C3 (C6–C7) um 0.02 Å verkürzt, wobei sich die EDD in diesem Bereich erhöht, während die Bindungen C1–C2 und C3–C4 um 0.02 Å unter Verringerung der EDD verlängert werden. An der zentralen Bindung C4A–C9A sind keine Veränderungen zu beobachten.

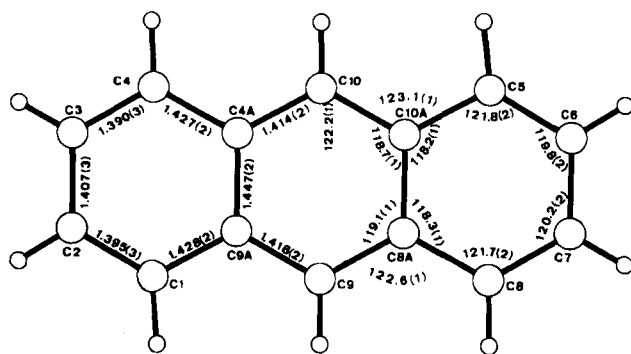
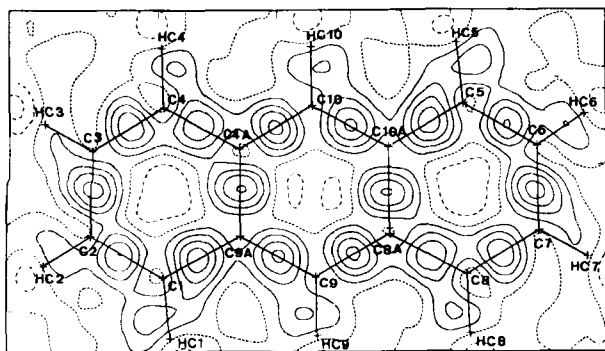
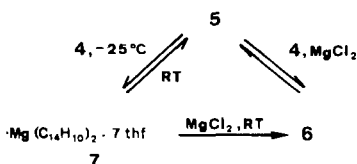


Abb. 3. EDD im Gerüst des Radikal-anions von **6** sowie zugehörige Bindungslängen.

5 kann in THF bei -30°C auch in Abwesenheit von MgCl_2 ein Elektron auf **4** übertragen. Es bildet sich unlösliches Magnesium-bis-anthracenid-7thf **7**, das nach Zugabe von MgCl_2 bei Raumtemperatur (RT) **6** liefert.



Die Verbindungen **5**, **6** und **7** lassen sich also ineinander überführen^[5a].

Eingegangen am 18. Juni,
veränderte Fassung am 20. August 1985 [Z 1354/1355]

- [1] a) B. Bogdanović, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Splithoff, *Angew. Chem.* 92 (1980) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 818; b) H. Bönemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He, B. Splithoff, *ibid.* 95 (1983) 749 bzw. 22 (1983) 728; c) B. Bogdanović, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1378; d) Übersicht: B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 97 (1985) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 262.
- [2] Herstellung (Luft- und Wasserausschluß): 3.0 g (123.4 mmol) Mg-Späne und 3.0 g (15.5 mmol) **1** werden 3 d bei Raumtemperatur in THF gerührt. Zur Aktivierung von Mg werden 0.01 mL EtBr zugesetzt. Man trennt den orangefarbenen Feststoff vom überschüssigen Mg ab, wäscht mit THF und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 5.03 g (75.1%). Korrekte Elementaranalysen. Für die Kristallisation wird eine gesättigte Lösung von **2** in THF in 2 d von 35 auf 0°C abgekühlt. Man erhält orangefarbene, nadelförmige Kristalle. ^{13}C -NMR (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 40°C): $\delta(\pm 1 \text{ rel. TMS}, ^1J(\text{CH}) \text{ in Hz} \pm 1 \text{ Hz}) = 118.0 \text{ (C1/C4)}, 114.7 \text{ (C5/C8)}; ^1J(\text{CH}) = 149.8, 119.5 \text{ (C2/C3)}; ^1J(\text{CH}) = 150.9, 118.2 \text{ (C6/C7)}; ^1J(\text{CH}) = 153.1, 54.1 \text{ (C9/C10)}; ^1J(\text{CH}) = 137.3, 142.6 \text{ (C11/C12)}, 145.9 \text{ (C13/C14)}, 20.3 \text{ (C15/C16)}; ^1J(\text{CH}) = 123.4$.
- [3] Von **5** konnten keine für eine Röntgen-Strukturuntersuchung geeigneten Kristalle erhalten werden.
- [4] H. Lehmkuhl, A. Shakoor, K. Mehler, C. Krüger, K. Angermund, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4239.
- [5] a) U. Westeppe, *Dissertation*, Universität Bochum 1985; über die experimentellen Details wird später berichtet; b) B. Bogdanović, DE P-3410640.5 (1984).
- [6] Durch Zusatz von katalytischen Mengen MgCl_2 zur Katalysatorlösung lassen sich die Reaktionszeiten für eine vollständige Hydrierung von Mg im Vergleich zu den angegebenen Zeiten in [1a] um den Faktor 10–50 verkürzen.
- [7] Arbeitsvorschrift für **6** (Arbeiten unter Luft- und Wasserausschluß): 6.12 g (14.6 mmol) **5** werden mit 2.61 g (14.6 mmol) **4** 24 h in 150 mL einer 0.45 M MgCl_2 -Lösung in THF gerührt, der blaue Niederschlag wird abfiltriert, mit THF und Pentan gewaschen und getrocknet (Ausbeute: 85%). Korrekte Elementaranalysen.
- [8] K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 237, zit. Lit.
- [9] Das μ -Trichloro-dimagnesium-6thf-Kation wurde kürzlich im Komplex $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{thf}][\text{TiCl}_3\text{thf}]$ röntgenographisch identifiziert: P. Sobota, J. Utko, T. Lis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2077.
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-51453 (2) und CSD-51454 (6), der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Erweiterungen des Tricyclooctanon-Konzepts – einheitliches Prinzip zur Synthese von linear und angular anellierten Triquinanen

Von Martin Demuth* und Werner Hinsken

Als Erweiterung unseres Tricyclooctanon-Konzepts^[1] zur Synthese enantiomerenreiner cyclopentanoider Naturstoffe stellen wir eine Variante^[2] vor. Sie führt zu Zielstrukturen, die nach dem ursprünglichen Konzept nur schwer erreichbar wären. Mit der neuen Strategie sind das linear *anti*-anellierte Triquinangerüst **9**^[3] und sein Isomer **15** mit angularer Ringverknüpfung in wenigen Schritten zugänglich^[4]. Die beiden Strukturen sind geeignete Vorläufer für Hirsuten **10** bzw. 5-Oxosilphiperfol-6-en **16**^[5].

Wiederum dient als Schlüsselschritt die lichtinduzierte Oxadi- π -methan-Umlagerung verbrückter β,γ -ungesättigter Ketone. Anstelle des Aufbaus dieses Chromophortyps über die Diels-Alder-Addition von 1,3-Dienen mit Ketenäquivalenten^[1] wird nun von der Anlagerung eines Acetylenäquivalents (z. B. Maleinsäureanhydrid) an Siloxy-substituierte Diene (**6** bzw. **12**) Gebrauch gemacht^[6]. Aus den Addukten (**7** bzw. **13**) werden die photoreaktiven Einheiten (**8** bzw. **14**) gewonnen und triplettensensibilisiert zu **9** bzw. **15** umgelagert. Vorteilhafterweise können auf dem

* Priv.-Doz. Dr. M. Demuth, W. Hinsken
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr